

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-309886

(43)公開日 平成9年(1997)12月2日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 07 F 1/08			C 07 F 1/08	D
C 07 C 323/67		7419-4H	C 07 C 323/67	
C 07 D 295/22			C 07 D 295/22	Z
C 07 F 15/04			C 07 F 15/04	
15/06			15/06	

審査請求 未請求 請求項の数9 FD (全18頁)

(21)出願番号	特願平8-219408	(71)出願人	000195661 住友精化株式会社 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1
(22)出願日	平成8年(1996)7月31日	(72)発明者	平子 千芳 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 住 友精化株式会社第1研究所内
(31)優先権主張番号	特願平8-93113	(72)発明者	木村 智 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 住 友精化株式会社第1研究所内
(32)優先日	平8(1996)3月21日	(72)発明者	鈴木 道夫 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 住 友精化株式会社第1研究所内
(33)優先権主張国	日本 (JP)	(74)代理人	弁理士 市川 恒彦

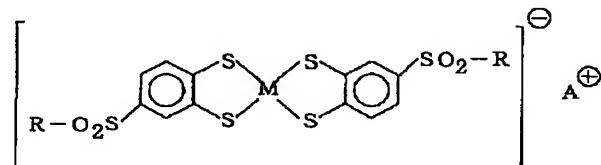
(54)【発明の名称】置換ベンゼンジチオール金属錯体およびその製造方法

## (57)【要約】

【課題】光情報記録媒体または一重項酸素クエンチャーとして有用であり、しかも溶媒に対する溶解度の大きな新規な金属錯体を実現する。

【解決手段】置換ベンゼンジチオール金属錯体は、下記の一般式(1)で示されるものである。

【化1】



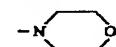
... (1)

式中、Rは、

$$-\text{N}(\text{R}^1)^2$$
 (R<sup>1</sup>は、炭素数が1~4のアルキル基を示す)

$$-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$$
 (nは、3、4または5)

または、



を示す。

Mは、遷移金属を示す。

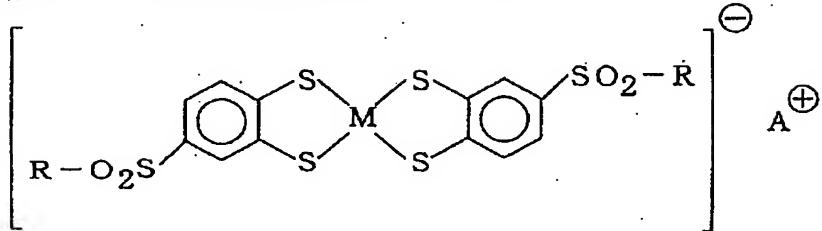
A<sup>+</sup>は、第4族アンモニウム基を示す。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】下記の一般式(1)で示される置換ベンゼンジ

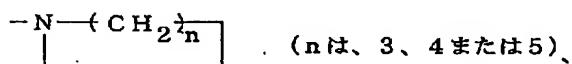
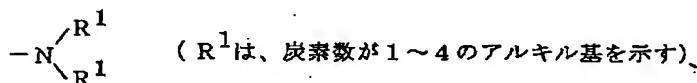
ンジチオール金属錯体。

【化1】



(式中、

Rは、



または、



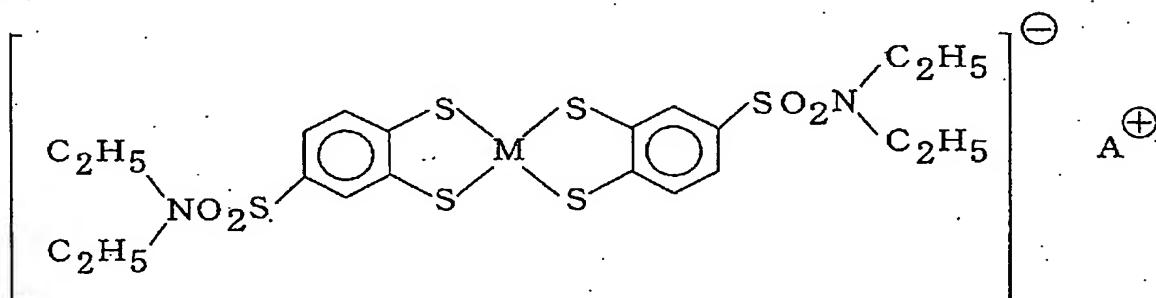
を示す。

Mは、遷移金属を示す。A+は、第4級アンモニウム基を示す。)

【請求項2】前記遷移金属が、銅、コバルトまたはニッケルである、請求項1に記載の置換ベンゼンジチオール金属錯体。

【請求項3】下記の一般式(1-a)で示される4-N,N-ジエチルスルファモイル-1,2-ベンゼンジチオール金属錯体。

【化3】



... (1-a)

(式中、Mは遷移金属を、A+は第4級アンモニウム基をそれぞれ示す。)

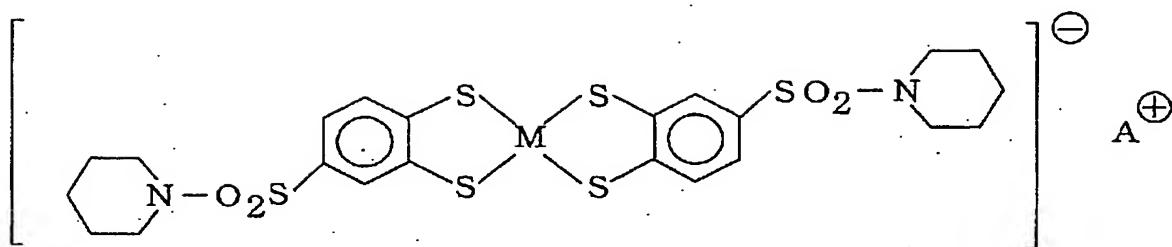
【請求項4】下記の一般式(1-b)で示される4-ビ

ペリジルスルホニル-1,2-ベンゼンジチオール金属錯体。

【化4】

3

4



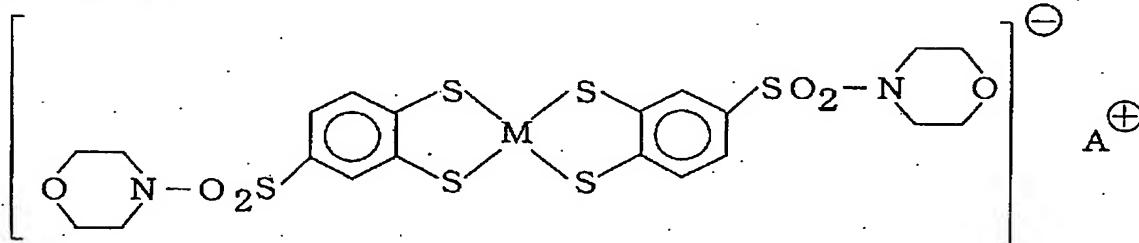
... (1-b)

(式中、Mは遷移金属を、A<sup>+</sup>は第4級アンモニウム基をそれぞれ示す。)

【請求項5】下記の一般式(1-c)で示される4-モ

ルホリノスルホニル-1,2-ベンゼンジチオール金属錯体。

【化5】



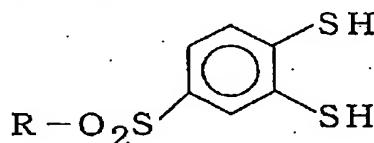
... (1-c)

(式中、Mは遷移金属を、A<sup>+</sup>は第4級アンモニウム基をそれぞれ示す。)

【請求項6】下記の一般式(2)で示される置換ベンゼンジチオール化合物を、遷移金属の塩および第4級アン

モニウム塩と反応させる工程を含む、下記の一般式(1)で示される置換ベンゼンジチオール金属錯体の製造方法。

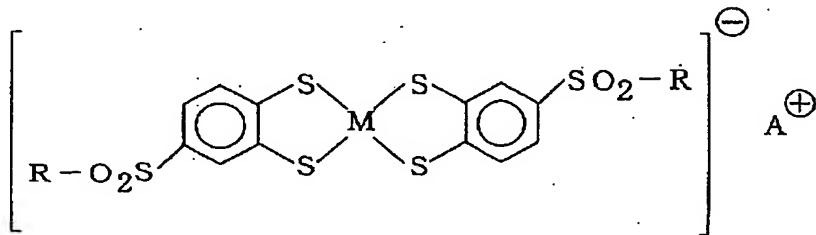
【化6】



... (2)

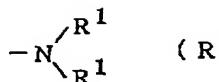
40

【化7】

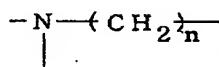


... (1)

(一般式 (1) および (2) 中、  
R は、



(R<sup>1</sup>は、炭素数が1~4のアルキル基を示す)。



(nは、3、4または5)。

または、



を示す。

Mは、遷移金属を示す。A<sup>+</sup>は、第4級アンモニウム基を示す。)

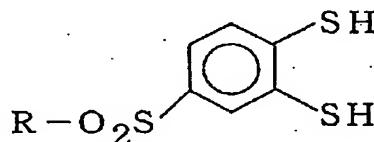
【請求項7】前記遷移金属が、銅、コバルトまたはニッケルである、請求項6に記載の置換ベンゼンジチオール金属錯体の製造方法。

【請求項8】前記置換ベンゼンジチオール化合物を、ア

ルコキシドの存在下で前記遷移金属の塩および前記第4級アンモニウム塩と反応させる、請求項6または7に記載の置換ベンゼンジチオール金属錯体の製造方法。

【請求項9】下記の一般式(2)で示される置換ベンゼンジチオール化合物。

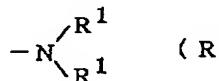
【化9】



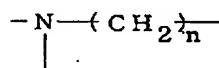
... (2)

(式中、

R は、



(R<sup>1</sup>は、炭素数が1~4のアルキル基を示す)。



(nは、3、4または5)。

または、



を示す。

)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、金属錯体およびその製造方法、特に、置換ベンゼンジチオール金属錯体およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術とその課題】各種光記録ディスクの記録層

には、光情報記録媒体として、耐熱性および耐水性の良好なインドレニン系シアニン色素が好ましく用いられている（特開昭59-24692号公報等）。ところが、インドレニン系シアニン色素は、再生光の繰返し照射による再生劣化や明室保存下での光劣化が生じ易いため、当該色素を用いた記録層は長期間安定に使用するのが困難である。このため、インドレニン系シアニン色素を用いて記録層を形成する場合は、一重項酸素クエンチャー

として機能し得る金属錯体を当該色素に混合し、この混合物を溶媒に溶解した塗布液を光記録ディスクの樹脂基体に塗布して記録層を形成するようにしている（例えば、特開昭59-55794号公報等）。

【0003】ところで、上述のような一重項酸素クエンチャーとして機能し得る金属錯体としては、光情報記録媒体として用いることもでき、しかもインドレニン系シアニン色素の再生劣化や光劣化を有効に防止することができる点で、ビス（フェニレンジチオール）系金属錯体が好ましく用いられている。しかし、ビス（フェニレンジチオール）系金属錯体は、溶媒に対する溶解度が極めて小さい。例えば、従来から知られている4-tert-ブチル-1,2-ベンゼンジチオール金属錯体は、光記録ディスクの樹脂基体を侵食するおそれがあるアルコール類、例えばメタノールに対する溶解度が0.2g/100g(25°C)程度でしかない。

【0004】本発明の目的は、光情報記録媒体または一

重項酸素クエンチャーとして有用であり、しかも溶媒に対する溶解度の大きな新規な金属錯体を実現することにある。

#### 【0005】

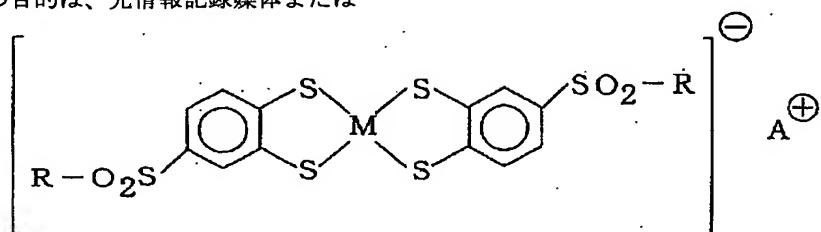
【課題を解決するための手段】本発明者らは、上述の課題を解決するために鋭意検討した結果、下記の一般式

(1) で示される新規な置換ベンゼンジチオール金属錯体を見出した。また、下記の一般式(2)で示される置換ベンゼンジチオール化合物が一般式(1)で示される金属錯体の製造用中間体として有用であることを見出し、本発明に到達した。

【0006】即ち、本発明に係る置換ベンゼンジチオール金属錯体は、下記の一般式(1)で示されるものである。

#### 【0007】

##### 【化11】



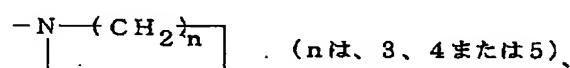
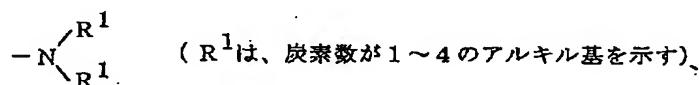
... (1)

##### 【化12】

【0008】式中、

【0009】

Rは、



または、



を示す。

【0010】また、Mは遷移金属を、A<sup>+</sup>は第4級アンモニウム基をそれぞれ示している。ここで、Mで示される遷移金属は、通常、銅、コバルトまたはニッケルである。

【0011】本発明に係る置換ベンゼンジチオール金属

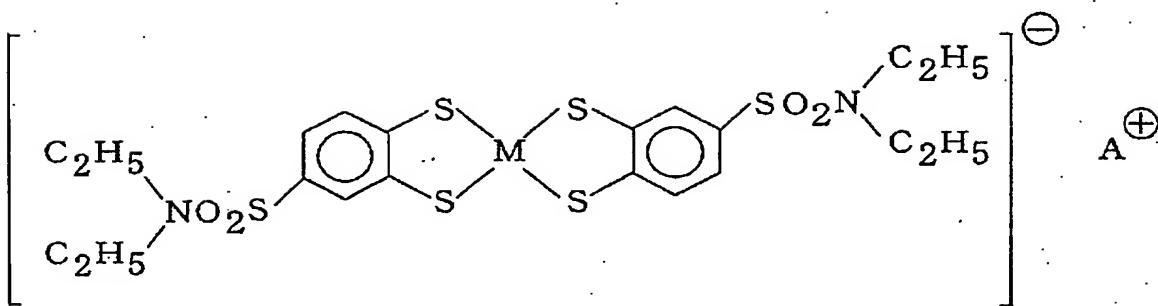
錯体は、例えば、下記の一般式(1-a)で示される4-N,N-ジエチルスルファモイル-1,2-ベンゼンジチオール金属錯体である。

#### 【0012】

##### 【化13】

9

10



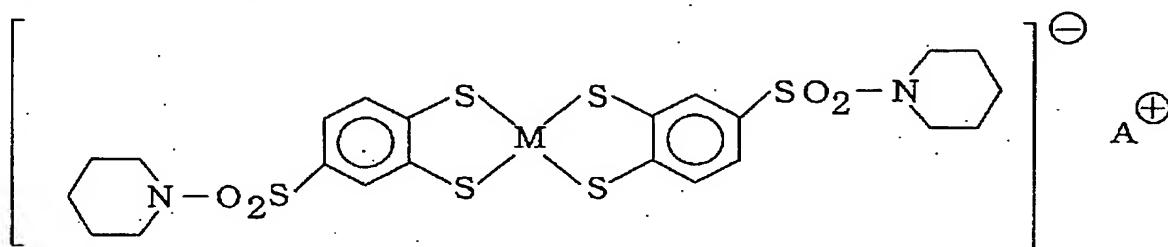
... (1-a)

【0013】式中、Mは遷移金属を、A<sup>+</sup>は第4級アンモニウム基をそれぞれ示している。また、本発明に係る他の置換ベンゼンジチオール金属錯体は、例えば、下記の一般式(1-b)で示される4-ピペリジルスルホニ

ルー1、2-ベンゼンジチオール金属錯体である。

【0014】

【化14】



... (1-b)

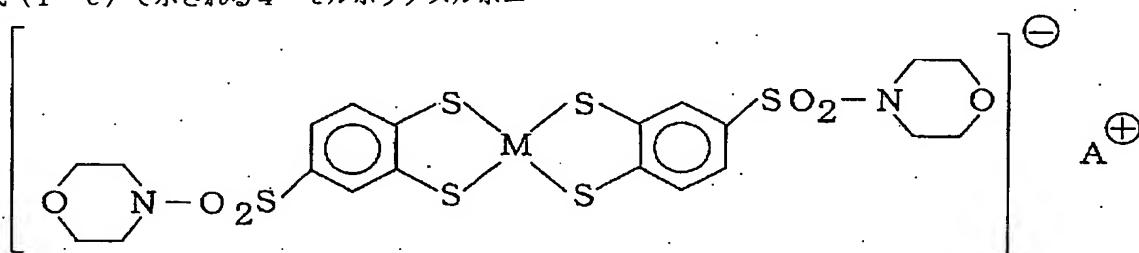
30

【0015】式中、Mは遷移金属を、Aは第4級アンモニウム基をそれぞれ示している。さらに、本発明に係る他の置換ベンゼンジチオール金属錯体は、例えば、下記の一般式(1-c)で示される4-モルホリノスルホニ

ルー1、2-ベンゼンジチオール金属錯体である。

【0016】

【化15】



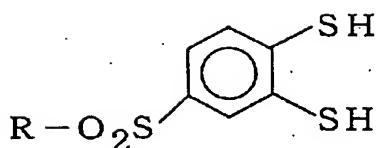
... (1-c)

【0017】式中、Mは遷移金属を、A<sup>+</sup>は第4級アンモニウム基をそれぞれ示している。本発明に係る上述の一般式(1)で示される置換ベンゼンジチオール金属錯体は、下記の一般式(2)で示される置換ベンゼンジチ

オール化合物を、遷移金属の塩および第4級アンモニウム塩と反応させる工程を含む製造方法により製造することができる。

50 【0018】

【化16】



... (2)

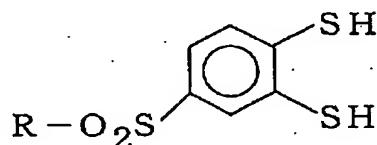
【0019】一般式(2)中、Rは一般式(1)の場合と同じである。ここで用いられる遷移金属の塩は、例えば、銅塩、コバルト塩またはニッケル塩である。また、この製造方法では、通常、置換ベンゼンジチオール化合物を、アルコキシドの存在下で遷移金属の塩および第4

級アンモニウム塩と反応させる。

【0020】本発明に係る置換ベンゼンジチオール化合物は、下記の一般式(2)で示される。

【0021】

【化17】



... (2)

【0022】式中、Rは一般式(1)の場合と同じである。

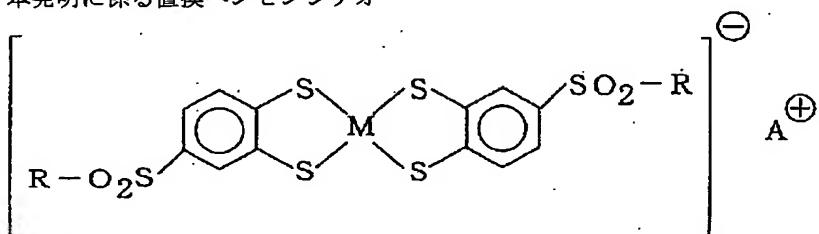
... (2) ル金属錯体は、下記の一般式(1)で示される。

【0023】

【発明の実施の形態】本発明に係る置換ベンゼンジチオ

【0024】

【化18】

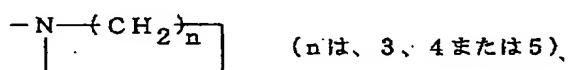
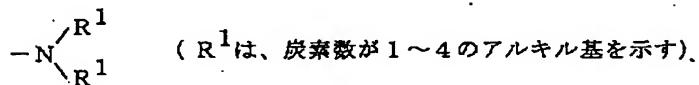


... (1)

【0025】式中、Rは、下記の通りである。

【化19】

【0026】



または、



【0027】ここで、R<sup>1</sup>のアルキル基としては、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、i s o -プロピル基、n -ブチル基、t e r t -ブチル基およびs e c -ブチル基を挙げることができる。

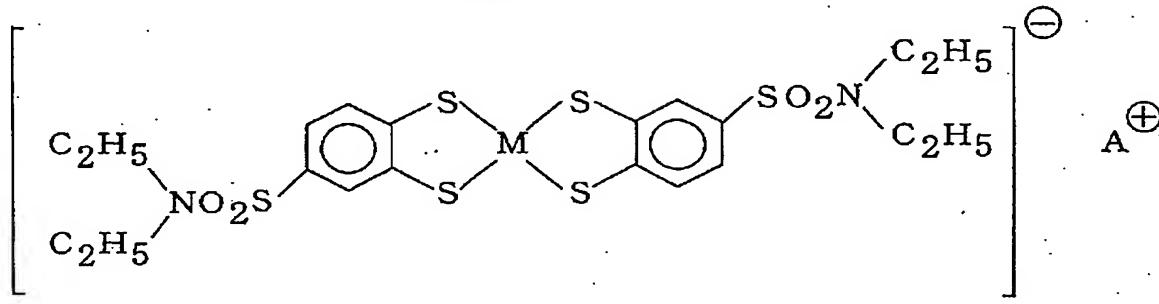
【0028】また、一般式(1)において、Mは遷移金属を示している。ここで、遷移金属は、特に限定される

ものではないが、例えば、銅、コバルトおよびニッケルを挙げることができる。

【0029】さらに、一般式(1)において、A<sup>+</sup>は、第4級アンモニウム基を示している。具体的には、テトラ-n -ブチルアンモニウム基、テトラエチルアンモニウム基、テトラフェニルアンモニウム基、テトラベンジ

ルアンモニウム基、トリメチルベンジルアンモニウム基を例示することができる。

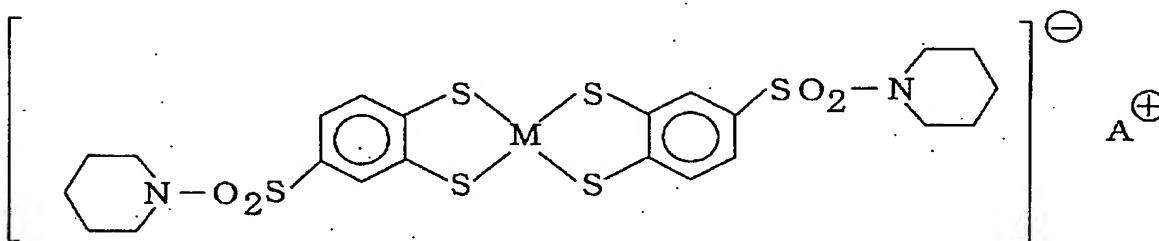
【0030】なお、上述の一般式(1)で示される置換ベンゼンジチオール金属錯体の具体例としては、例えば、下記の一般式(1-a)で示される4-N,N-ジエチルスルファモイル-1,2-ベンゼンジチオール金属錯体、下記の一般式(1-b)で示される4-ピペリジルスルホニル-1,2-ベンゼンジチオール金属錯体



... (1-a)

【0032】

【化21】

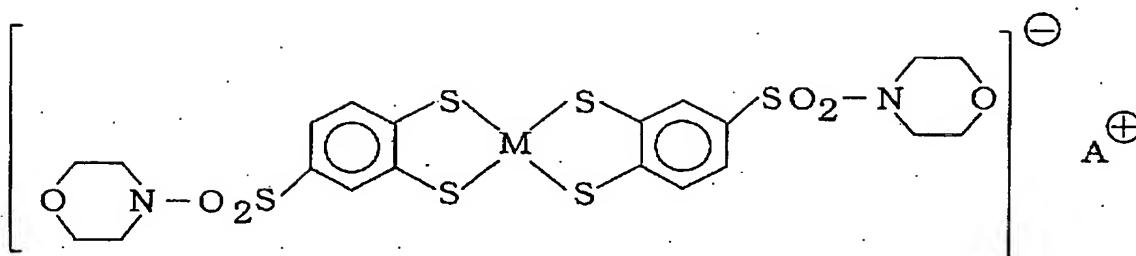


... (1-b)

【0033】

【化22】

15



16

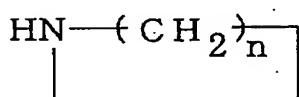
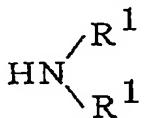
... (1-c)

【0034】次に、上述の一般式(1)で示される置換ベンゼンジチオール金属錯体の製造方法について説明する。一般式(1)で示される置換ベンゼンジチオール金属錯体は、1, 2-ジプロモベンゼンを出発原料とし、これから合成される中間体を経て合成することができる。以下、製造方法を工程毎に具体的に説明する。

【0035】(工程1)この工程では、溶媒中で1, 2-ジプロモベンゼンを発煙硫酸と反応させ、3, 4-ジプロモベンゼンスルホン酸を合成する。ここで用いる発煙硫酸の量は、 $\text{SO}_3$ を基準として1, 2-ジプロモベンゼンに対して1. 0~2. 0倍モルに設定するのが好ましく、1. 1~1. 5倍モルに設定するのがより好ましい。また、この反応で用いられる溶媒は、クロロホルム、四塩化炭素、1, 2-エチレンジクロライド等のハロゲン化炭化水素溶媒が好ましい。

【0036】反応時の温度は、50~100℃の範囲に設定するのが好ましく、65~80℃に設定するのがより好ましい。また、反応時間は、反応温度により最適条件が異なるが、通常1~4時間である。

【0037】(工程2)工程1で得られた3, 4-ジプロモベンゼンスルホン酸に塩化チオニルを反応させて3, 4-ジプロモベンゼンスルホニルクロライドを合成



する。ここで用いる塩化チオニルの使用量は、通常、3, 4-ジプロモベンゼンスルホン酸に対して1. 0~2. 5倍モル、好ましくは1. 5~2. 2倍モルである。

【0038】この反応の際には、工程1の場合と同様に、クロロホルム、四塩化炭素、1, 2-エチレンジクロライドなどのハロゲン化炭化水素溶媒が好ましく用いられる。ここで、工程1の場合と同様の溶媒を用いると、反応を連続して行なうことができるため、作業効率性や収率等の点で有利である。また、反応温度は、50~100℃に設定するのが好ましく、65~80℃に設定するのがより好ましい。さらに、反応時間は、反応温度により最適条件が異なるが、通常1~4時間である。

【0039】(工程3)工程2で得られた3, 4-ジプロモベンゼンスルホニルクロライドに対して下記の一般式(a)または(b)で示される化合物、或いは式(c)で示されるモルホリンを反応させ、4-置換スルホニル-1, 2-ジプロモベンゼンを合成する。なお、一般式(a)中のR<sup>1</sup>および一般式(b)中のnは、上述の一般式(1)の場合と同様である。

【0040】

【化23】

... (a)

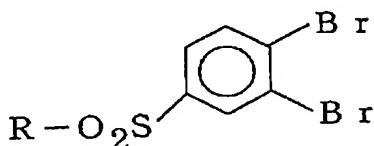
... (b)

... (c)

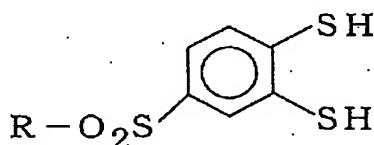
【0041】ここで、上述の一般式(1-a)で示され 50 る4-N, N-ジエチルスルファモイル-1, 2-ベン

ゼンジチオール金属錯体を製造する場合には、一般式(a)の化合物としてR<sup>1</sup>がエチル基であるジエチルアミンを用いる。また、上述の一般式(1-b)で示される4-ピペリジルスルホニル-1, 2-ベンゼンジチオール金属錯体を製造する場合には、一般式(b)の化合物としてnが5であるピペリジンを用いる。さらに、上述の一般式(1-c)で示される4-モルホリノスルホニル-1, 2-ベンゼンジチオール金属錯体を製造する場合は、式(c)で示されるモルホリンを用いる。

【0042】この反応の際に用いられる上述の一般式(a)または(b)で示される化合物、或いは式(c)で示されるモルホリンの使用量は、通常、工程2で用いた3, 4-ジプロモベンゼンスルホン酸に対して1.5～4.0倍モル、好ましくは2.0～3.0倍モルである。



【0046】(工程4)工程3で得られた4-置換スルホニル-1, 2-ジプロモベンゼンの臭素基をメルカブト基に置換し、下記の一般式(2)で示される4-置換スルホニル-1, 2-ベンゼンジチオールを合成する。



【0048】ここでは、例えば特開平6-25151号公報や特開平5-117225号公報に記載された方法に従って、臭素基とメルカブト基との置換を行なうことができる。具体的には、工程3で得られた4-置換スルホニル-1, 2-ジプロモベンゼンを、鉄粉と硫黄末とを触媒として水硫化ナトリウムと反応させると、臭素基がメルカブト基に置換され、目的とする4-置換スルホニル-1, 2-ベンゼンジチオールが得られる。

【0049】ここで用いられる水硫化ナトリウムの使用量は、通常、4-置換スルホニル-1, 2-ジプロモベンゼンに対して1.5～4.0倍モル、好ましくは1.8～2.5倍モルである。また、触媒として用いる鉄粉の使用量は、通常、4-置換スルホニル-1, 2-ジプロモベンゼンに対して0.4～2.0倍モル、好ましくは0.5～1.0倍モルである。さらに、触媒として用いる硫黄末の使用量は、通常、4-置換スルホニル-1, 2-ジプロモベンゼンの1.0～20.0重量%、好ましくは1.0～5.0重量%である。

【0050】なお、この工程での反応温度は、60～140℃に設定するのが好ましく、70～120℃に設定するのがより好ましい。

【0043】この反応の際には、工程2の場合と同様に、クロロホルム、四塩化炭素、1, 2-エチレンジクロライドなどのハロゲン化炭化水素溶媒が好ましく用いられる。ここで、工程2の場合と同様の溶媒を用いると、反応を連続して行なうことができるため、作業効率性や収率等の点で有利である。また、反応温度は、15～40℃に設定するのが好ましく、20～30℃に設定するのがより好ましい。さらに、反応時間は、反応温度により最適条件が異なるが、通常1～3時間である。

【0044】なお、この工程において得られる4-置換スルホニル-1, 2-ジプロモベンゼンは、下記の一般式(3)で示される。一般式(3)中のRは、上述の一般式(1)中のRと同様である。

【0045】

【化24】

• • • (3)

なお、一般式(2)中のRは、上述の一般式(1)中のRと同様である。

【0047】

【化25】

• • • (2)

【0051】(工程5)工程4で得られた4-置換スルホニル-1, 2-ベンゼンジチオールを低級アルコール中において遷移金属の塩および第4級アンモニウム塩と反応させ、一般式(1)で示される置換ベンゼンジチオール金属錯体を得る。

【0052】ここで用いられる低級アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、tert-ブタノールなどを挙げることができる。このうち、経済性の点でメタノールを用いるのが好ましい。

【0053】また、遷移金属の塩としては、目的とする置換ベンゼンジチオール金属錯体の一般式(1)中に含まれる遷移金属(M)の塩が用いられる。遷移金属の塩の具体例としては、塩化銅(I), 塩化コバルト、塩化ニッケル(I), 臭化銅(I), 臭化コバルト、ヨウ化コバルトおよびヨウ化ニッケルなどの遷移金属のハロゲン化物、硝酸銅、硝酸コバルトなどの硝酸塩、硫酸銅、硫酸コバルトなどの硫酸塩、酢酸銅、酢酸コバルトなどの酢酸塩を挙げることができる。なお、遷移金属の塩として好ましいものは、経済性や反応性等の点でハロゲン化物、特に塩化物である。

【0054】なお、遷移金属の塩の使用量は、4-置換スルホニル-1, 2-ベンゼンジチオールに対して0.3~1.0倍モルに設定するのが好ましい。0.3倍モル未満の場合は収率が低く、逆に1.0倍モルを超えて使用しても収率は向上せず不経済である。

【0055】さらに、第4級アンモニウム塩としては、目的とする置換ベンゼンジチオール金属錯体の一般式

(1) 中に含まれる第4級アンモニウム基 ( $A^+$ ) の塩が用いられる。具体的には、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムプロマイド、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムプロマイド、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラフェニルアンモニウムプロマイド、テトラフェニルアンモニウムクロライド、テトラベンジルアンモニウムプロマイド、テトラベンジルアンモニウムクロライド、トリメチルベンジルアンモニウムクロライドなどを例示することができる。なお、これらの第4級アンモニウム塩のうち好ましいものは、経済性や反応性等の点でテトラ-*n*-ブチルアンモニウムプロマイド、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムプロマイドおよびテラエチルアンモニウムクロライドである。

【0056】このような第4級アンモニウム塩の使用量は、4-置換スルホニル-1, 2-ベンゼンジチオールに対して0.3~1.0倍モルに設定するのが好ましく、0.4~0.9倍モルに設定するのがより好ましい。0.3倍モル未満の場合は収率が低く、逆に1.0倍モルを超えて使用しても収率は向上せず不経済である。

【0057】なお、この工程での反応は、収率を高めることができることから、アルコキシドの存在下で実施するのが好ましい。ここで利用可能なアルコキシドとしては、例えばナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート、カリウム-tert-ブチラートなどが挙げられるが、経済性の点でナトリウムメチラートを用いるのが好ましい。

【0058】このようなアルコキシドを用いる場合、その使用量は、4-置換スルホニル-1, 2-ベンゼンジチオールに対して1.5~1.0倍モルに設定するのが好ましく、2.0~3.0倍モルに設定するのがより好ましい。1.5倍モル未満の場合は収率が高まりにくく、逆に1.0倍モルを超えて使用しても収率は向上せず不経済である。

【0059】この工程での反応温度は、15~40℃に設定するのが好ましく、20~35℃に設定するのがより好ましい。なお、反応時間は、反応温度により最適条件が異なるが、通常1~3時間である。

【0060】上述の工程を経て得られる本発明の置換ベンゼンジチオール金属錯体は、光情報記録媒体または一重項酸素クエンチャーとして有用であり、また、従来よ

り知られているビス(フェニレンジチオール)系の金属錯体と比較してアルコール等の溶媒に対して良好な溶解性を示すので、光記録ディスクの樹脂基体に記録層を形成するための塗布液を容易に調製することができる。

### 【0061】

#### 【実施例】

##### 実施例1 (置換ベンゼンジチオール金属錯体の製造)

搅拌装置、冷却器および温度計を装着した300mlの四つロフラスコを用意し、これに1, 2-エチレンジクロライド120gおよび1, 2-ジプロモベンゼン76g(0.32モル)を加えて窒素ガスを緩やかに通しながら60%発煙硫酸56g(0.42モル)を滴下し、70℃で2時間反応させた。反応生成液を冷却後に濾過して乾燥し、95gの粗3, 4-ジプロモベンゼンスルホン酸を得た。

【0062】次に、搅拌装置、冷却器および温度計を装着した500mlの四つロフラスコを用意し、これに得られた粗3, 4-ジプロモベンゼンスルホン酸95g、1, 2-エチレンジクロライド225g、N, N-ジメチルホルムアミド28.5gを加え、さらに塩化チオニル73g(0.61モル)を滴下して60~65℃で1時間反応させた。この反応生成液を室温まで冷却した後に水460g中に滴下し、0~10℃で0.5時間搅拌した。

【0063】得られた反応生成液を分液し、水層を除去して得られた有機層290gにジエチルアミン58g(0.79モル)を滴下して室温で1時間反応させた。これに水200gをさらに添加し、分液して水層を除去した後に溶媒を減圧留去して4-N, N-ジエチルスルファモイル-1, 2-ジプロモベンゼン87gを得た。収率は73%であった。

【0064】得られた4-N, N-ジエチルスルファモイル-1, 2-ジプロモベンゼン10gに、N, N-ジメチルホルムアミド50g、鉄粉1.2g(0.022モル)および硫黄末0.4g(0.013モル)を加え、さらに70%水硫化ナトリウム5.0g(0.062モル)をN, N-ジメチルホルムアミド50gに溶解させた液を滴下し、95℃で2時間反応させた。

【0065】この溶液に、10%ナトリウムメチラート-メタノール溶液30g(ナトリウムメチラートとして0.056モル)を滴下して1時間搅拌した後、塩化ニッケル(II)6水和物3.2g(0.014モル)をメタノール10gに溶解させた溶液をさらに滴下して72℃で1時間反応させた。反応液を室温まで冷却した後に31%テトラブチルアンモニウムプロマイド-メタノール溶液14.6g(テトラブチルアンモニウムプロマイドとして0.014モル)を滴下し、室温で2時間搅拌して反応させた。

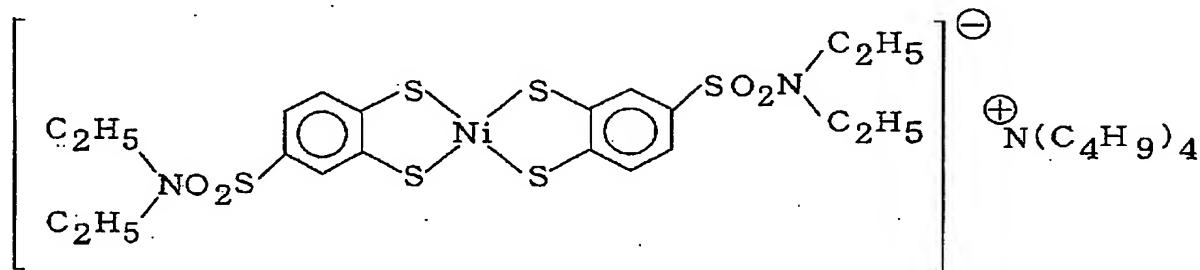
【0066】得られた反応液を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製を行なった。留分を濃

縮し、目的とする濃緑色の4-N,N-ジエチルスルファモイルー1, 2-ベンゼンジチオールニッケル錯体の固体5.2 gを得た。収率は4-N,N-ジエチルスルファモイルー1, 2-ジブロモベンゼンに対して45%であった。なお、得られた4-N,N-ジエチルスルフ

アモイルー1, 2-ベンゼンジチオールニッケル錯体の構造式は下記の通りである。

【0067】

【化26】



【0068】得られた4-N,N-ジエチルスルファモイルー1, 2-ベンゼンジチオールニッケル錯体の分析値および物性値を表1に示す。

【0069】

【表1】

表 1

HPLC 99.4%					
元素分析値					
	C	H	N	S	Ni
計算値	50.75	7.33	4.93	22.58	6.89
実測値	50.1	7.1	4.9	22.3	6.91
融 点 33.4°C (DSC)					
紫外・可視吸収スペクトル (溶媒: 塩化メチレン)					
極大吸収波長 (nm)	861.6, 368.1, 315.9, 259.9				
モル吸光係数	13382, 11757, 36710, 42716				
赤外吸収スペクトル (KBr, cm⁻¹)					
2961.2, 2933.2, 2872.5, 2361.4, 1466.6, 1465.7, 1380.8, 1354.8, 1328.7, 1296.9, 1157.1, 1014.4, 931.5, 819.6, 712.6, 694.3, 610.4,					
溶解度 (g / 100g-M OH 25°C) 0.52g					

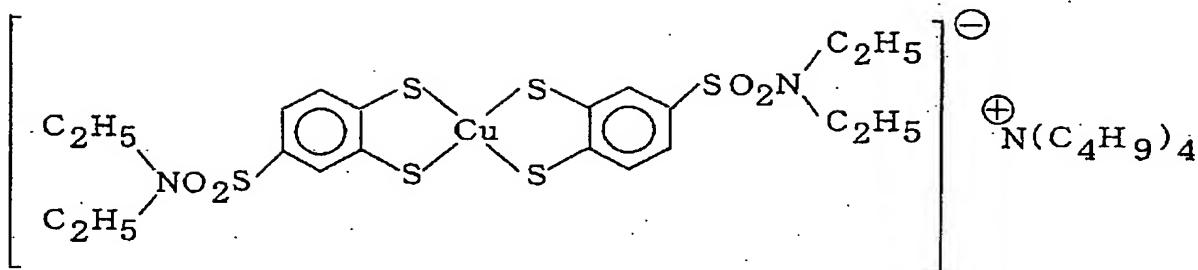
【0070】実施例2 (置換ベンゼンジチオール金属錯体の製造)

実施例1において用いた塩化ニッケル(I)6水和物3.2 g (0.014モル) の代わりに塩化第二銅・2水和物2.3 g (0.014モル) を用いた以外は実施例1と同様の操作を行ない、目的とする濃緑色の4-

N,N-ジエチルスルファモイルー1, 2-ベンゼンジチオール銅錯体の固体4.8 gを得た。収率は4-N,N-ジエチルスルファモイルー1, 2-ジブロモベンゼンに対して42%であった。なお、得られた4-N,N-ジエチルスルファモイルー1, 2-ベンゼンジチオール銅錯体の構造式は下記の通りである。

【0071】

【化27】



【0072】得られた4-N, N-ジエチルスルファモイルー1, 2-ベンゼンジチオール銅錯体の分析値および物性値を表2に示す。

【0073】

【表2】

表 2

HPLC 99.5%					
元素分析値					
	C	H	N	S	Cu
計算値	50.46	7.29	4.90	22.45	7.42
実測値	50.0	7.1	4.9	22.2	7.40
融点 31.2°C (DSC)					
紫外・可視吸収スペクトル (溶媒: 塩化メチレン)					
極大吸収波長 (nm)	396.6, 339.0, 272.1, 251.0				
モル吸光係数	31948, 12897, 49481, 39319				
赤外吸収スペクトル (KBr, cm⁻¹)					
2961.2, 2932.3, 2872.5, 2361.4, 2332.5, 1537.0, 1440.6, 1356.7, 1327.8, 1155.2, 1114.7, 1014.4, 928.6, 813.8, 710.7, 693.3, 609.4,					
溶解度 (g / 100 g-MeOH 25°C) 0.83 g					

【0074】実施例3 (置換ベンゼンジチオール化合物の製造)

1, 2-ジブロモベンゼンを出発原料として実施例1と同様の操作により得られた4-N, N-ジエチルスルファモイルー1, 2-ジブロモベンゼン10 g (0.027モル) に、N, N-ジメチルホルムアミド50 g、鉄

粉1.2 g (0.022モル) および硫黄末0.4 g (0.013モル) を加え、70%水硫化ナトリウム4.8 g (0.060モル) をN, N-ジメチルホルムアミド50 g に溶解させた液を滴下して95°Cで2時間反応させた。

50 【0075】これを室温まで冷却後、モノクロロベンゼ

ン240gおよび水60gを添加し、塩酸で中和した後に分液して水層を除去した。得られた有機層に2%水酸化ナトリウム水溶液を添加し、これを分液して有機層を除去した後、さらに6%硫酸を滴下して得られた結晶を濾過、乾燥し、4-N,N-ジエチルスルファモイルー1,2-ベンゼンジチオール6.0gを得た。収率は、4-N,N-ジエチルスルファモイルー1,2-ジプロモベンゼンに対して80%であった。

【0076】得られた4-N,N-ジエチルスルファモイルー1,2-ベンゼンジチオールの構造式は下記の通りであり、また、その分析値および物性値を表3に示す。

10 【0078】

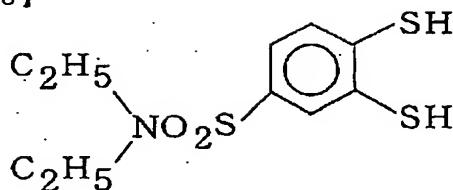
【表3】

表 3

す。

【0077】

【化28】



元素分析値

	C	H	N	S
計算値	43.29	5.45	5.05	34.67
実測値	43.0	5.2	4.9	34.4
HPLC 99.4%				
NMR (CDCl <sub>3</sub> )				
δ	7.2~6.8 ppm	(3H, m)		
δ	3.6 ppm	(1H, s)		
δ	3.5 ppm	(1H, s)		
δ	3.1 ppm	(4H, q)		
δ	1.1 ppm	(6H, t)		

【0079】実施例4（置換ベンゼンジチオール金属錯体の製造）

実施例3で得られた4-N,N-ジエチルスルファモイルー1,2-ベンゼンジチオール5.5g(0.020モル)をメタノール24gに溶解した。この溶液に、10%ナトリウムメチラートーメタノール溶液23.8g(ナトリウムメチラートとして0.044モル)を滴下し、1時間攪拌した後に塩化ニッケル(II)6水和物1.8g(0.0076モル)をメタノール5.6gに溶解させた液をさらに滴下して72℃で1時間反応させた。これを室温まで冷却した後に、31%テトラブチルアンモニウムプロマイドーメタノール溶液10.3g(テトラブチルアンモニウムプロマイドとして0.0099モル)を滴下し、室温で2時間攪拌して反応させた。

【0080】得られた反応液を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製を行なった。留分を濃縮し、濃緑色の4-N,N-ジエチルスルファモイルー

1,2-ベンゼンジチオールニッケル錯体の固体5.7gを得た。収率は、4-N,N-ジエチルスルファモイルー1,2-ベンゼンジチオールに対して68%であった。

【0081】実施例5（置換ベンゼンジチオール金属錯体の製造）

40 搅拌装置、冷却器および温度計を装着した300mlの四つロフラスコを用意し、これに1,2-エチレンジクロライド90gおよび1,2-ジプロモベンゼン45g(0.19モル)を加えて窒素ガスを緩やかに通しながら30%発煙硫酸53.5g(0.20モル)を滴下し、70℃で2時間反応させた。反応生成液を冷却後に濾過して乾燥し、57gの粗3,4-ジプロモベンゼンスルホン酸を得た。

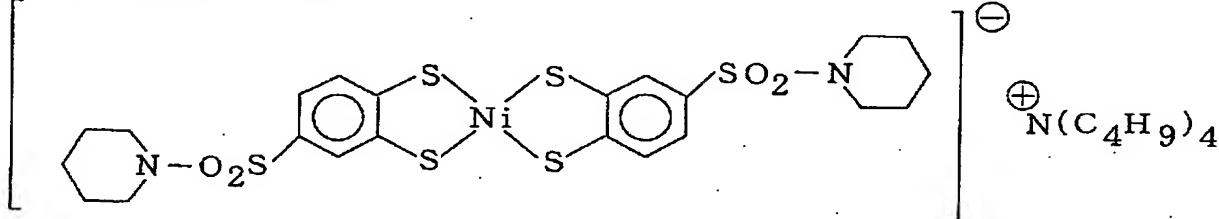
【0082】次に、搅拌装置、冷却器および温度計を装着した500mlの四つロフラスコを用意し、これに得られた粗3,4-ジプロモベンゼンスルホン酸57g、1,2-エチレンジクロライド155g、N,N-ジメ

チルホルムアミド 18 g を加えて塩化チオニル 38 g (0.32モル) を滴下し、60～65°Cで1時間反応させた。この反応生成液を室温まで冷却した後に水 300 g 中に滴下し、0～10°Cで0.5時間搅拌した。

【0083】得られた反応生成液を分液し、水層を除去して得られた有機層 191 g にピペリジン 35.7 g (0.42モル) を滴下して室温で1時間反応させた。さらに水 150 g を添加し、分液して水層を除去した後に溶媒を減圧留去し、4-ピペリジルスルホニル-1, 2-ジプロモベンゼン 53.5 g を得た。収率は 73% であった。

【0084】得られた 4-ピペリジルスルホニル-1, 2-ジプロモベンゼン 10 g (0.026モル) に、N, N-ジメチルホルムアミド 50 g、鉄粉 0.8 g (0.014モル) および硫黄末 0.4 g (0.013モル) を加え、さらに 70% 水硫化ナトリウム 4.6 g (0.057モル) を N, N-ジメチルホルムアミド 50 g に溶解させた液を滴下して 100°C で 2 時間反応させた。

【0085】この溶液に、10% ナトリウムメチラート 20



【0088】得られた 4-ピペリジルスルホニル-1, 2-ベンゼンジチオールニッケル錯体の分析値および物性値を表4に示す。

-メタノール溶液 31.2 g (ナトリウムメチラートとして 0.057モル) を滴下して 1 時間搅拌した後、塩化ニッケル (II) 6水和物 3.4 g (0.014モル) をメタノール 10 g に溶解させた溶液をさらに滴下して室温で 1 時間反応させた。その後、32% テトラブチルアンモニウムプロマイド-メタノール溶液 14.6 g (テトラブチルアンモニウムプロマイドとして 0.015モル) を滴下し、室温で 2 時間搅拌して反応させた。

【0086】得られた反応液を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製を行なった。留分を濃縮し、目的とする濃緑色の 4-ピペリジルスルホニル-1, 2-ベンゼンジチオールニッケル錯体の固体 1.8 g を得た。収率は 4-ピペリジルスルホニル-1, 2-ジプロモベンゼンに対して 16% であった。なお、得られた 4-ピペリジルスルホニル-1, 2-ベンゼンジチオールニッケル錯体の構造式は下記の通りである。

【0087】

【化29】

【0089】

【表4】

表 4

HPLC 99.5%										
元素分析値										
計算値	C 51.43	H 7.23	N 4.86	S 22.27	Ni 6.79					
実測値	C 51.1	H 7.2	N 4.9	S 22.0	Ni 6.7					
融点 150.9°C (DSC)										
紫外・可視吸収スペクトル (溶媒: 塩化メチレン)										
極大吸収波長 (nm)	858.9, 369.7, 315.6, 258.6									
モル吸光係数	13138, 11968, 37383, 42094									
赤外吸収スペクトル (KBr, cm⁻¹)										
2940.9, 2852.2, 1467.6, 1355.7, 1336.4, 1297.9, 1166.7, 1103.1, 1099.2, 1053.0, 1051.0, 1039.0, 931.5, 819.6, 717.4, 615.2, 611.3,										

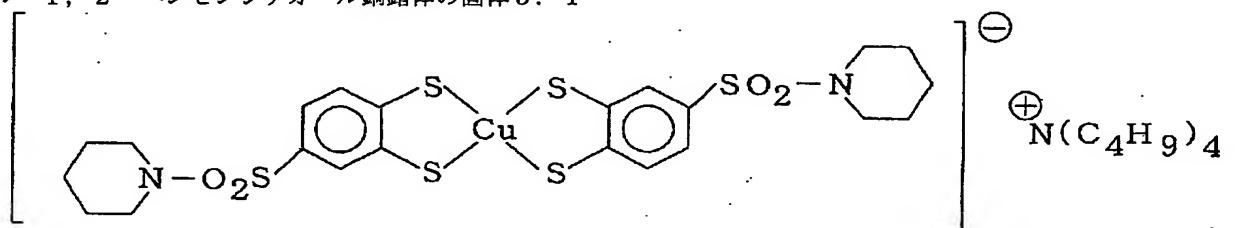
## 【0090】実施例6(置換ベンゼンジチオール金属錯体の製造)

実施例5において用いた塩化ニッケル(II)・6水和物3.4gの代わりに塩化第二銅・2水和物2.5g(0.015モル)を用いた以外は実施例5と同様の操作を行ない、目的とする濃緑色の4-ピペリジルスルホニル-1,2-ベンゼンジチオール銅錯体の固体5.1

gを得た。収率は4-ピペリジルスルホニル-1,2-ジプロモベンゼンに対して45%であった。なお、得られた4-ピペリジルスルホニル-1,2-ベンゼンジチオール銅錯体の構造式は下記の通りである。

## 【0091】

## 【化30】



【0092】得られた4-ピペリジルスルホニル-1,2-ベンゼンジチオール銅錯体の分析値および物性値を表5に示す。

## 【0093】

## 【表5】

表 5

HPLC 99.1%										
元素分析値										
計算値	C 51.17	H 7.19	N 4.84	S 22.15	Cu 7.32					
実測値	C 51.4	H 7.2	N 4.6	S 22.3	Cu 7.2					
融点 140.9°C (DSC)										
紫外・可視吸収スペクトル (溶媒: 塩化メチレン)										
極大吸収波長 (nm)	617.4, 396.7, 339.6, 272.7, 250.6									
モル吸光係数	318, 33995, 13805, 51874, 40348									
赤外吸収スペクトル (KBr, cm⁻¹)										
2961.2, 2858.3, 2940.5, 2340.0, 2854.2, 1551.5, 1468.5, 1443.5, 1355.7, 1337.4, 1336.4, 1166.7, 1116.6, 1095.4, 1051.0, 1035.6, 930.5, 813.8, 717.4, 616.1, 614.2, 611.3, 530.3										

**【0094】実施例7 (置換ベンゼンジチオール化合物の製造)**

1, 2-ジプロモベンゼンを出発原料として実施例5と同様の操作により得られた4-ピペリジルスルホニル-1, 2-ジプロモベンゼン10g (0.026モル)に、N, N-ジメチルホルムアミド50g、鉄粉0.8g (0.014モル)および硫黄末0.4g (0.013モル)を加え、これに70%水硫化ナトリウム4.6g (0.057モル)をN, N-ジメチルホルムアミド50gに溶解させた液を滴下して100°Cで2時間反応させた。

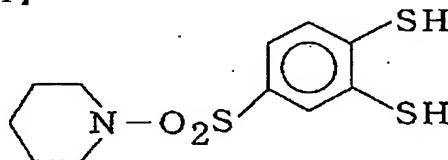
**【0095】**これを室温まで冷却後、モノクロロベンゼン120gおよび水30gを添加し、塩酸で中和した後に分液して水層を除去した。得られた有機層に2%水酸化ナトリウム水溶液を添加し、これを分液して有機層を除去した後、さらに6%硫酸を滴下して得られた結晶を

濾過、乾燥し、4-ピペリジルスルホニル-1, 2-ベンゼンジチオール5.6gを得た。収率は、1, 2-ジプロモベンゼンに対して54%であった。

**【0096】**得られた4-ピペリジルスルホニル-1, 2-ベンゼンジチオールの構造式は下記の通りであり、また、その分析値および物性値を表6に示す。

**【0097】**

**【化31】**



**【0098】**

**【表6】**

表 6

元素分析値				
	C	H	N	S
計算値	45.65	5.22	4.84	33.24
実測値	45.9	5.0	4.7	33.6
HPLC 98.8%				
NMR (CDCl <sub>3</sub> )				
δ	1.48 ppm	(6 H, m)		
δ	3.00 ppm	(4 H, m)		
δ	3.83 ppm	(1 H, s)		
δ	3.91 ppm	(1 H, s)		
δ	7.1~7.4 ppm	(3 H, m)		

**【0099】実施例8（置換ベンゼンジチオール金属錯体の製造）**

実施例7で得られた4-ピペリジルスルホニル-1,2-ベンゼンジチオール5 g (0.017モル)をメタノール20 gに溶解した。この溶液に、10%ナトリウムメチラート-メタノール溶液20 g (ナトリウムメチラートとして0.037モル)を滴下して1時間攪拌した後に、塩化ニッケル(II)6水和物2.0 g (0.084モル)をメタノール15 gに溶解させた液をさらに滴下して室温で1時間反応させた。その後、30%テトラブチルアンモニウムプロマイド-メタノール溶液9.0 g (テトラブチルアンモニウムプロマイドとして0.0084モル)を滴下し、室温で24時間攪拌して反応させた。

**【0100】**得られた反応液を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製を行なった。留分を濃縮し、濃緑色の4-ピペリジルスルホニル-1,2-ベ

ンゼンジチオールニッケル錯体の固体1.6 gを得た。収率は、4-ピペリジルスルホニル-1,2-ベンゼンジチオールに対して21%であった。

**【0101】**

**【発明の効果】**本発明によれば、光情報記録媒体または一重項酸素クエンチャーハとして有用であり、しかも溶媒に対する溶解度の大きな置換ベンゼンジチオール金属錯体を提供することができる。

**【0102】**また、本発明の製造方法によれば、光情報記録媒体または一重項酸素クエンチャーハとして有用な置換ベンゼンジチオール金属錯体を製造することができる。さらに、本発明によれば、光情報記録媒体または一重項酸素クエンチャーハとして有用な置換ベンゼンジチオール金属錯体を製造するための中間体である置換ベンゼンジチオール化合物および置換ジプロモベンゼン化合物を提供することができる。